



货币金属纳米团簇的配体工程: 杯芳烃-货币金属纳米团簇的合成与性质

张楠¹, 汪梦月¹, 陈禹^{1,2}, 唐岑^{1*}

1. 国家纳米科学中心, 中国科学院纳米生物效应与安全性重点实验室, 北京 100190;

2. 西南医科大学药学院, 泸州 646000

* 联系人, E-mail: tangc@nanoctr.cn

2023-05-18 收稿, 2023-07-10 修回, 2023-07-13 接受, 2023-07-14 网络版发表

中国科学院“百人计划”(E1975111ZX)资助

摘要 自胶体金的理性合成起, 货币金属团簇/颗粒的功能配体一直以膦配体和硫醇配体为主. 近10年间, 碳配体——炔烃配体及卡宾配体才被用于系统研究. 随后, 大批配位原子的同族元素被开发, 用于团簇的合成; 同时, 对特殊骨架进行化学修饰也成为拓宽配体库的现实方法. 聚焦新型配体的研究加深了对团簇构效关系的理解, 启发了纳米团簇的配体工程. 如今, 从配体角度探究金属团簇已然成为重要的研究方法. 同时, 配体的发展也拓展了金属纳米材料的性质, 深刻影响着此类材料的现实应用. 功能配体的引入是将团簇发展为多功能材料的一个重要途径, 因此也获得了日渐深入的研究. 由于结构的多样性、化学可修饰性及诸多特殊的物化性质(主客体作用、刺激响应能力、手性、光学性质等), 杯芳烃一直是广受关注的功能配体骨架. 本文首先概述了配体对团簇性质的普遍影响, 随后从杯芳烃修饰团簇的合成、稳定性及功能性方面进行了总结, 展望了通过引入功能配体以获取多功能金属纳米团簇的前景.

关键词 配体工程, 货币金属纳米团簇, 杯芳烃, 纳米催化

金属团簇拥有悠久的历史, 是连接小分子与金属纳米颗粒的桥梁. 然而, 相较于金属配合物体系, 无论是在理论方面, 还是在应用领域, 团簇的进展较为缓慢, 也更为困难, 诸如: 建立团簇的成键理论、理解其成键性质具有挑战性^[1,2]. 传统意义上, 金属纳米材料包含金属的内核及表面的配位基团. 在金属纳米材料的研究过程中, 由于长期缺乏对于表面配体的精确表征, 研究揭示出的配体效应十分局限. 我们所熟知的配体作用包括两方面: (1) 稳定剂. 由于配体的存在, 金属纳米材料可以在不同形貌下获得更高的稳定性. (2) 刻蚀剂. 通过质谱等检测手段, 可以判断配体的刻蚀作用, 对不同形貌纳米材料的合成具有重要意义. 然而, 对于

配体的其他作用, 乃至配体-金属界面最为基础的物化性质, 都难以进行更为深入的探究. 自1994年Brust合成方法建立以来, 硫醇配体成为金单分子层/金纳米颗粒最为常见的功能配体, 然而它与金的键合形式始终不曾明确. 直到2007年, 首个硫醇配位的金纳米团簇精确结构的解析, 推翻了传统观念中金纳米-硫醇“头对尾”的末端配位方式. 2019年, 哥伦比亚大学的Venkataraman课题组^[3]通过单分子器件对硫醇与金单分子层之间的相互作用进行了研究, 认为传统合成方法下, 硫醇与金单分子层之间的相互作用以物理吸附为主, 巯基中的氢保留. 由此可见, 在金属纳米材料中, 有机-无机界面的研究依然面临困境.

引用格式: 张楠, 汪梦月, 陈禹, 等. 货币金属纳米团簇的配体工程: 杯芳烃-货币金属纳米团簇的合成与性质. 科学通报, 2023, 68: 4318–4327

Zhang N, Wang M Y, Chen Y, et al. Ligand engineering of coinage metal nanoclusters: The synthesis and properties of calixarene stabilized nanoclusters (in Chinese). Chin Sci Bull, 2023, 68: 4318–4327, doi: [10.1360/TB-2023-0480](https://doi.org/10.1360/TB-2023-0480)

纳米团簇被视作纳米材料的一种模型,其精确的结构解析有利于理解界面成键性质。具有精确结构的团簇分子被称为“超原子”,而在利用超原子理论解释金属纳米团簇的稳定性时,经典框架下仅考虑配位原子的价态,难以整合配体的其余因素^[4]。超原子模型在大多数情况下能够对团簇的稳定性作出较好的预测。然而,随着团簇合成的发展,大量晶体结构涌现,越来越多的实例在结构-性质关系上与理论不符。诸如,在不满足幻数条件的情况下,仍然可以获得稳定的团簇。配体在其中扮演着重要的角色^[5]。

事实上,实验证明,相同内核的金属团簇,由于其配体不同,可能具有截然不同的物理/化学性质,包括稳定性^[6]、催化活性、光学性质。目前,对金属团簇构效关系的研究依然处于起步阶段^[7]。配体工程(通过发掘新的配体或修饰已知配体、建立配体策略,发展金属纳米团簇的性质、功能并理解乃至构建更为普适的结构-性质关系等)已日渐成为金属团簇研究中的一个重要方面。在此过程中,通过引入功能配体,结合金属团簇自身的功能,有望实现多功能团簇材料的设计。

杯芳烃是一类大环超分子,自初次理性合成以来,建立了丰富的合成路径。通过合成,可获取大小可调控(通常为4~8个)、上-下缘可修饰、连接点可换取的杯芳烃结构,因此,传统的杯芳烃在合成上具有类似“可编辑”的性质^[8]。同时,由于其骨架的无限性,杯芳烃化学历经数十年的发展仍然持续产生着新的变化,启发了诸如手性杯芳烃的合成方法学^[9]及超大环杯芳烃构造^[10]等研究方向。另一方面,杯芳烃具有吸引人的物理/化学性质(包括丰富的主客体相互作用、手性、特殊的光学性质),在基于分子识别的传感领域得到了广泛探索^[11,12],并在核裂变废物的提取中具有乐观的应用前景^[13]。

在团簇合成方面,杯芳烃本身可以与金属通过多重金属- π 相互作用进行配位^[14,15],经配位基团修饰后,更可容纳多个配位点。由于多重强/弱相互作用的能力,杯芳烃配体在金属配合物中屡有报道。对于高核的金属纳米团簇/颗粒,诸多研究表明多齿配位同样具有有利作用^[16,17]。此外,杯芳烃作为超分子,构型多变,其尺寸也与金属纳米团簇更相匹配,被视为金属纳米材料的优良配体骨架。

本文首先介绍配体对金属团簇多方面的影响。通过探讨,我们将发现配体工程对于金属团簇的重要意义。随后,杯芳烃配体-团簇的研究总结揭示了功能配

体引入所面临的挑战与机遇。本文着重探讨:(1)保留杯芳烃刚性骨架特征;(2)具有精确结构的金属团簇,主要是货币金属纳米团簇。

1 配体对金属团簇性质的影响

1.1 常见的配体及其对货币金属团簇稳定性的影响

金属配合物的广泛应用十分依赖配体的发展,然而在纳米金属材料领域,由于界面表征上的困难,配体的发展起步缓慢。具有精确结构的团簇往往作为重要的参考模型,促使不同形貌金属纳米材料中配体效应的理性研究^[18]。以应用最为广泛的硫醇配体为例,直到2007年,第一个硫醇稳定的货币金属团簇的晶体结构才获得了表征,并且颠覆了此前对金纳米颗粒与硫醇配体配位方式的理解^[19]。随后,硫醇以 μ_2 配位方式诱导的订书钉结构 $\text{Au}_n(\text{SR})_{n+1}$ 被广泛报道,研究证实其普遍存在于硫醇稳定的金纳米团簇中。随着越来越多单晶结构的解析,目前已经获取了大量常见配体对于货币金属纳米团簇的成键模式。研究显示,配体对金属纳米团簇性质的影响无所不在:首先,配体诱导合成过程,部分决定了团簇的电子结构;同时,配体可以控制团簇表面金属原子的排列、表面电荷、表面空位等,从而全面地影响团簇的物化性质与相关应用。

货币金属中,金由于在空气中的高稳定性而拥有悠久的历史。早在18世纪便有文献记录了胶体金的合成方法。金作为“软”金属,在金纳米颗粒/团簇合成中,多采取硫醇配体与膦配体。其中,由于Au-S键的键能更高,多认为硫醇配体较膦配体(Au-P)在稳定金属纳米材料中的能力更强。同时,研究表明,当硫醇配体的骨架为刚性骨架且位阻较大时,其稳定金属纳米材料的能力较苯基-膦配体并无优势^[16]。早期,对于Au-C键的探索常常出现在单分子器件的研究中,旨在通过移除芳基硫醇中的巯基以提高单分子器件的电导率。然而,该类分子无法稳定金纳米颗粒。作为 π 酸,金与不饱和碳键的相互作用久为人知,炔烃随之发展成为一类重要的金属纳米团簇配体。炔烃与金属的配位模式可以与硫醇配体平行相比较,往往为 μ_2 - η_1, η_2 配位,存在订书钉结构^[20]。金与碳的 σ 键相较于 π 键在团簇的稳定性上有着更为重要的作用。相较硫醇配体,炔烃在金属表面的配位具有更高的可逆性。此外,由于其本征的共轭结构,炔烃有不同于硫醇的配体效应。除了硫醇、膦配体及炔烃配体之外,氮杂卡宾也日渐发展为一类新

配体. 它与膦配体相同, 为中性配体, 多采取末端配位. 研究表明, 氮杂卡宾配体对于金属团簇的稳定能力极强, 因此得到了广泛关注^[17].

如上所述, 配体库的拓展使得配体间的比较研究成为现实, 推动了配体效应的深入探索. 因此, 新配体的发展至关重要(图1(a), 4类配体的典型配位模式). 从以上几类配体的配位模式可知: 非零价配体同时具有稳定金属金和缺电子金的能力, 其配位的相应金纳米团簇可能存在订书钉结构. 在绝大多数情况下, 同一配位基团的配体与金属稳定性存在以下规律: (1) 位阻大的配体稳定金属团簇的能力弱; (2) 采取简单末端配位的配体, 多齿配体的稳定性优于单齿配体. 此外, 同族配体的配位模式往往类似(图1(b), 用于金纳米团簇配体合成的元素).

1.2 配体与金属团簇的催化

1980年以来, 不断有研究报道惰性金属(尤其是金)如何在纳米尺度下有效地催化化学反应, 并发展出基于尺寸效应在内的多种优化策略^[21-23]. 传统观念认为, 合成纳米颗粒/团簇过程中使用的稳定剂/配体实则阻碍了随后的催化过程, 降低了催化效率. 这是由于配体会尽可能地使表面金属达到饱和和配位, 以获得热力学稳定的纳米材料, 从而阻碍了金属活性位点的暴露. 因此, 催化时配体会被移除. 然而, 近年来的大量研究表明, 配体不仅在金属纳米材料的选择性中扮演着重要角色, 在催化效率上也具有促进作用. 因此, 如何通过配体设计提高团簇的催化效率及选择性, 便成为重要

的研究课题. 目前, 在金属团簇中, 通过配体/结构工程达到该目的的例子并不多, 也面临多方面的挑战.

2010年, 金荣超课题组^[24]利用 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ 进行了第一例精确结构金纳米团簇的催化反应—— α, β -不饱和醛/酮的氢化反应, 随后探寻了金核结构的规律及其影响, 未主动涉及配体效应^[25-27]. 2015年, 厦门大学郑南峰课题组^[28]率先进行了货币金属团簇催化中配体效应的研究. 该课题组成功合成了苯乙炔配位的 $\text{Au}_{34}\text{Ag}_{28}(\text{PA})_{34}$ (PA=苯乙炔)及金属结构相同的 $\text{Au}_{34}\text{Ag}_{28}$. 随后, 催化硅烷水解的实验发现, 配位金属团簇的催化效率远高于“赤裸”的金属团簇, 从而揭示了配体对金属团簇催化效率的促进作用. 同年, 芳基膦氧配体在金属纳米团簇的催化中显示出重要的配体效应^[29], 随后被应用于光电催化反应^[30]. 这类报道率先提出配体的存在对于金属纳米团簇催化效率可能具有积极作用, 因此如何合理设计配体, 使得配体-金属团簇体系能够兼顾稳定性与催化活性, 便成为研究关注的重点.

目前, 通过配体构建高效催化剂的思路主要有两种. 其一, 通过配体, 预组织金属原子催化位点. 该类金属纳米团簇/颗粒可以通过简单的荧光探针测试预估活性位点的数量. 在使用该策略进行催化剂设计时, 需要兼顾纳米团簇本身的稳定性, 即当金属团簇存在裸露的表面金属原子时, 在催化条件下依然具有较高的稳定性. 唯有如此, 才能够保证催化效率. 其中一个典型的例子报道于2021年: 清华大学王泉明课题组^[31]提出大位阻配体与线性配体空间错配策略, 并获得了一类高效的催化剂. 同年, 厦门大学郑南峰课题组^[32]也通

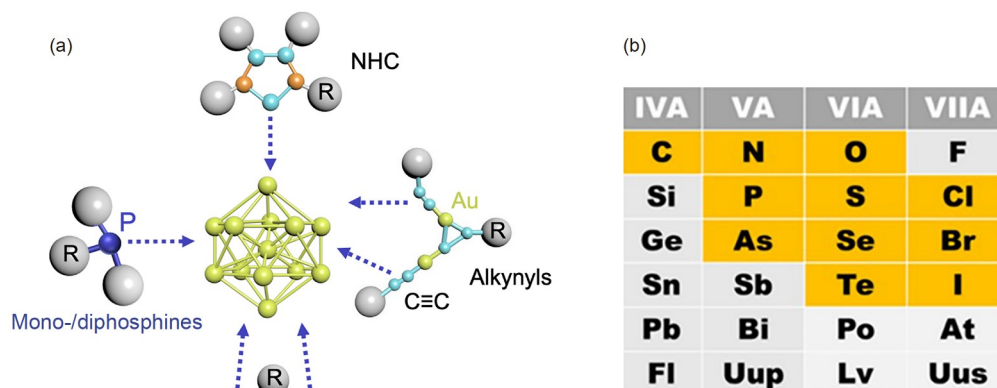


图1 金团簇的配体库. (a) 金纳米团簇的常见配体及其典型配位模式; (b) 用于金纳米团簇配体合成的元素(橙色)

Figure 1 Ligand library of gold clusters. (a) Representative coordination modes of typical functional ligands in stabilized gold nanoclusters; (b) elements (highlighted in orange) applied to ligand design for gold cluster synthesis

过混合卡宾、炔烃与卤素,合成了稳定且具备多个表面金空位的纳米团簇,并用于炔烃的水解反应。

另一类配体设计的策略是在金核表面构建新的活性单元,该类单元可以是一价金配合物。2022年,郑南峰课题组^[33]利用双齿卡宾与末端炔烃混合配位,获得了一类全新的金纳米团簇表面单元。对只采取末端配位的中性卡宾配体而言,当它与末端炔烃共同作用于金时,产生了类似于订书钉结构但又更加游离于金属核心的表面单元,该单元类似金(I)配合物。它与金核的金协同作用能够高效催化炔烃的氢胺化反应。单一的金(I)配合物、双金(I)配合物或者相同配体稳定的传统配位金纳米团簇均无法获得满意的催化结果。

综上,混合配体是解决“稳定性”和“催化能力”两难处境的一种有效方式。以位阻特征组合,一类配体为大位阻配体,一类配体为小位阻配体,使得大位阻配体错位,既有利于形成精确结构的团簇分子,又可预组织催化位点。另外,也可以以配位特征组合,形成特殊的表面活性单元,拓宽金属纳米团簇的催化化学。

1.3 配体与金属团簇的其他性质

与传统的具有等离子共振吸收的货币金属纳米颗粒不同,精确结构的纳米团簇具有离散的轨道,显示出明显的量子尺寸效应,因而其光学性质可以通过配体进行调控。其中,配体在金属团簇的发光性质中具有重要作用:金核相同而配体不同的两个团簇往往显示出明显的区别。首先,配体可以有效调控荧光效率。以 Au_{13} 团簇为例,氮杂卡宾配位的团簇在730 nm具有16%的量子效率,远高于其他配体配位的 Au_{13} 团簇^[34]。此外,配体可以调节发光的区域。以研究较多的 Au_{25} 为例,谷胱甘肽作为配体时,金纳米团簇能够在近红外二区发射荧光^[35]。

此外,香港大学任咏华课题组^[36,37]通过膦配体构型的控制,发展出具有刺激-响应能力的金属纳米团簇。郑州大学臧双全课题组^[38]使用碳硼烷炔配体,发展出可用于高能推进剂的金属团簇。

配体的发展及配体策略的开拓不断推动着金属纳米团簇的基础研究及现实应用。然而,在合成上,配体的设计及团簇的生长往往需要大量试错;至于性质研究,更依赖于广泛探索。得益于不同配位基团保护的金属纳米材料的发展,加深了我们对有机-无机界面的认识。以各类小分子配位基团为主题的综述已有报道。我们课题组也对金纳米团簇的配体库、配体效应及配体

策略进行了全面的综述^[39]。同时,功能配体的精确引入对金属纳米材料的应用具有重要意义,是金属团簇的一个重要发展方向。本文以杯芳烃为例,介绍通过骨架修饰引入功能配体这一途径下,配体工程面临的机遇与挑战。

2 杯芳烃稳定的货币金属纳米团簇

为了理解配体效应,多采取简单的小分子配体进行基础研究。在此基础上,超分子功能配体的引入无疑会带来更高的复杂性,也为多功能纳米材料的理性设计带来机遇。

2.1 杯芳烃稳定的货币金属纳米团簇的合成

2010年,加州伯克利大学Katz课题组^[40]将杯芳烃-膦配体引入金纳米团簇/颗粒的合成。他们通过配体**1**(图2)的使用制备出具有高表面金空位的纳米团簇。合成过程中,首先在二氯甲烷溶液中混合配体**1**与 $\text{Au}(\text{SMe}_2)\text{Cl}$,形成白色的双金属配合物,作为纳米团簇前体;随后,在乙醇中分散该前体,加入 NaBH_4 作为还原剂,最终获得直径约为1 nm的金纳米团簇。该合成方法属于修正的Burst方法,研究并未获得杯芳烃-金团簇的单晶结构。

2014年,芬兰阿尔托大学Ras课题组^[41]将杯芳烃的四齿硫醇配体用于精确结构金纳米团簇的合成。该课题组采取的是标准的两相Burst合成方法。首先,将氯金酸与表面活性剂四辛基溴化铵加入THF溶液中混合,同时,在另一个反应器中将杯芳烃配体**2**(图2)与辅助配体正丁基硫醇混合于THF。两者各自混合均匀后,将前者混合溶液倒入后者;在此过程中,硫醇会将氯金酸进一步还原,形成金纳米团簇的前体。随后,在该反应体系中加入还原剂 NaBH_4 的水溶液,剧烈搅拌,最终形成 Au_{25} 。该工作并没有采取单一的杯芳烃配体进行团簇的合成,而是使用了辅助配体。这是出于两方面的考量:其一,由于杯芳烃的刚性骨架及较大的位阻,它所连接的硫醇配体难以完全满足金纳米团簇表面饱和配位的要求;其二,在硫醇配体配位的精确纳米团簇合成过程中,刻蚀过程往往发挥了重要的作用,小分子硫醇具有刻蚀的功能,利于形成热力学稳定的精确纳米团簇。实验过程中,该课题组也发现,丁基硫醇配体配位的 Au_{25} 无法通过配体交换而转化成杯芳烃配体配位的金属团簇。因此,由于杯芳烃的大位阻,难以在没有辅助配体(确保配位及作为蚀刻分子)的情况下形成精确

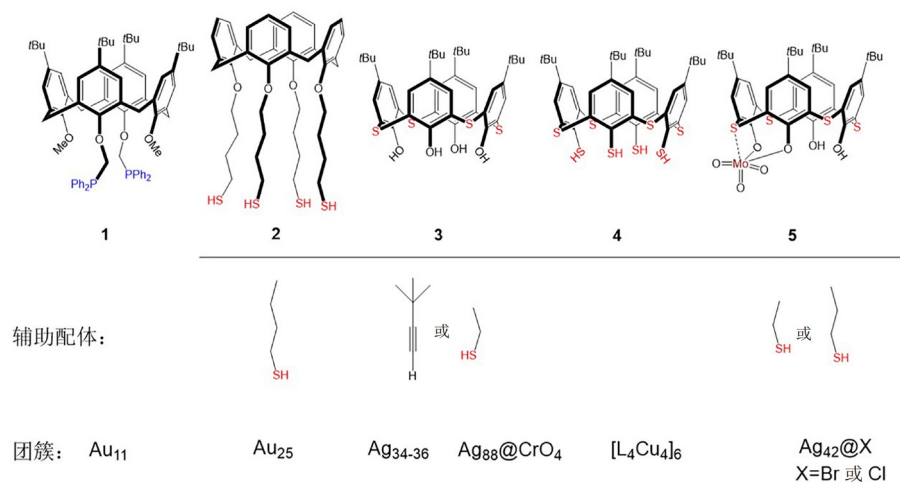


图2 (网络版彩色) 货币金属团簇的杯芳烃配体

Figure 2 (Color online) Calixarenes applied to coinage-metal-cluster synthesis

结构的团簇, 从而提出混合小位阻辅助配体是合成精确结构杯芳烃-金纳米团簇的理性策略. 此外, 质谱研究发现, 杯芳烃硫醇配体倾向于与金团簇形成2配位/4配位, 而难以形成奇数配位. 然而, 该工作依然未能获得团簇的晶体结构.

2016年, 清华大学王泉明课题组^[42]利用配体3(图2)获得了第一个杯芳烃-货币金属团簇的晶体结构. 在混合了AgC≡CBu^t与AgSbF₆的甲醇溶液中加入NaBH₄的乙醇溶液, 剧烈搅拌, 首先形成了炔烃配位的银团簇, 随后加入配体3的氯仿溶液及三乙胺, 最终获得[Ag₃₅(L3)₃(C≡CBu^t)₁₆]³⁺. 在表征的晶体结构中可以发现, 与传统配体相比, 杯芳烃配体具有更加复杂的配位形式: 其一, 杯芳烃配体3中的氧与硫都具有配位能力; 其二, 部分杯芳烃配体存在未能脱氢的羟基, 形成了分子内氢键, 因此配位形式各异. 在外加银盐、碱或阴离子的情况下, 可以改变杯芳烃的配位形式, 进一步合成Ag₃₆与Ag₃₄. 2019年, 王泉明课题组^[43]合成了[Ag₃₄(L3)₃-(C≡CBu^t)₉(tfa)₄(CH₃OH)₃]SbF₆和[AuAg₃₃(L3)₃(C≡CBu^t)₉-(tfa)₄(CH₃OH)₃]SbF₆, 并获得了其单晶结构. 其制备方法与[Ag₃₅(L3)₃(C≡CBu^t)₁₆]³⁺的合成类似.

此外, 银团簇还能在阴离子模板的作用下形成非核壳结构. 2020年, 山东大学孙颀课题组^[44]使用同一类配体(L3), 在辅助小分子硫醇配体的协助下, 获得了锥形构型杯芳烃稳定的Ag₈₈团簇, 一个杯芳烃桥联金属的个数是6/7, 且Ag₈₈可进一步组装成一维的纳米管. CrO₄²⁻在形成银团簇的过程中起到模板的作用. 合成时, (EtSAg)_n、配体3、AgOAc与K₂Cr₂O₇混合在

MeCN、DCM及DMF三种溶液中, 室温下搅拌. 研究发现, 银盐的选择十分重要, 诸如AgBF₄、CF₃COOAg、CH₃SO₃Ag、CF₃SO₃Ag、AgNO₃、AgSbF₆、PhCOOAg等都无法形成目标团簇. 此外, 辅助配体也十分重要, 位阻稍大的*t*BuSH或者*i*PrSH作为辅助配体时, 无法形成目标团簇.

2022年, 孙颀课题组^[45]使用配体5进行了银团簇的合成. 在即时合成的配体5溶液中, 加入(EtSAg)_n、NaCl (或者KBr)与AgBF₄, 室温下搅拌3 h即可获得相应的Ag₄₂团簇. 阴离子Cl⁻ (或者Br⁻)在形成银团簇过程中起到模板的作用. 对钼盐的研究发现, 它对团簇合成的影响较小, 辅助配体的位阻对团簇形成的影响较大.

上述报道进一步证实, 对精确结构杯芳烃的金/银纳米团簇而言, 辅助小分子配体的使用十分重要.

与具有较强亲金属相互作用及空气稳定性的金/银纳米颗粒相比, 铜团簇多不形成核壳结构, 且不需辅助配体. 对于纳米尺度下的杯芳烃-铜(II)簇, 早期已有报道. 2002年, 日本东北大学Miyan课题组^[46]将杯[6]芳烃用于多核铜簇的合成中, 并获取了[Cu₁₀]₂的晶体结构. 他们认为, 由于多重配位作用, 杯芳烃是一类合成“纳米配合物”的优良配体. 2019年, 德国Limberg课题组^[47]成功合成了硫连接、下缘也为巯基的杯芳烃分子. 这类修饰将更易形成氢键的羟基换作氢键相互作用力更弱且更“软”的巯基, 得到了更易保持单一构型的杯芳烃配体分子, 避免了杯芳烃构型的复杂性(图2). 合成方法十分直接, 将配体4的甲苯溶液在低温下直接加入[CuNEt₂]₄的甲苯溶液中, 即可高产率地获得相应的杯

芳烃-铜团簇 $[L_4Cu_4]_6$ 。该团簇为空心结构,空腔中容纳二乙基胺分子,外部杯芳烃分子具有单一的锥形结构,包含乙腈分子作为客体。

2.2 杯芳烃稳定的货币金属纳米团簇的稳定性

在1.1节中,我们简述了小分子配体对团簇稳定性的影响。其中,强调了键能、多齿配位效应与位阻效应。杯芳烃配体的配位基团与化学修饰有关,因此键能可调控。此外,它具备多齿配位的能力,并且具有明显的位阻效应。与此同时,杯芳烃配体还具有小分子配体以外的特殊性。

其一,由于刚性结构、受限的骨架构型及多点强/弱相互作用力,杯芳烃配体往往难以满足金属的饱和配位。以配体 3 稳定的第一例杯芳烃-银团簇为例,杯芳烃的质子氢没有完全拔除,会导致表面金属的不饱和配位(图3(a))。研究表明,在同为8电子稳定结构的银团簇中,当表面的银采取不饱和配位时,在避光储存的条件下,团簇无法稳定超过24 h;然而,当银饱和配位时,可储存超过30天。

其二,由于杯芳烃之间的位阻较大,配体间距离较远,往往会产生表面金属空位。在上述配体 $2@Au_{25}$ 的合成实验中,当辅助配体正丁基硫醇与配体 2 以1:1的比例混合时,获得的团簇以杯芳烃硫醇配位为主。这显示出多齿配体本该具有的优势。然而,当正丁基硫醇配位的 Au_{25} 与杯芳烃硫醇配体进行配体交换反应时,反应并不发生。事实上,辅助配体的存在是杯芳烃-团簇获得稳定性的前提之一。小位阻的辅助配体会填充杯芳烃留下的金属空位。以 Ag_{88} 团簇为例,小位阻的乙基硫醇是稳定该结构的重要部分(图3(b))。因此,合成稳定的全杯芳烃配位的货币金属团簇具有挑战性。

2.3 杯芳烃稳定的货币金属纳米团簇的功能性

催化应用是团簇应用的一个重要方向。2010年,加州伯克利大学Katz课题组^[40]首次从仿酶催化的角度将杯芳烃作为一类特殊的配体引入货币金属纳米团簇的催化调控中(图4(a))。由于杯芳烃配体 1 具有较大的体积,并可以合成低于1 nm的金团簇,因此,在金纳米团簇的合成中引入杯芳烃,可以构筑类似于酶催化剂的

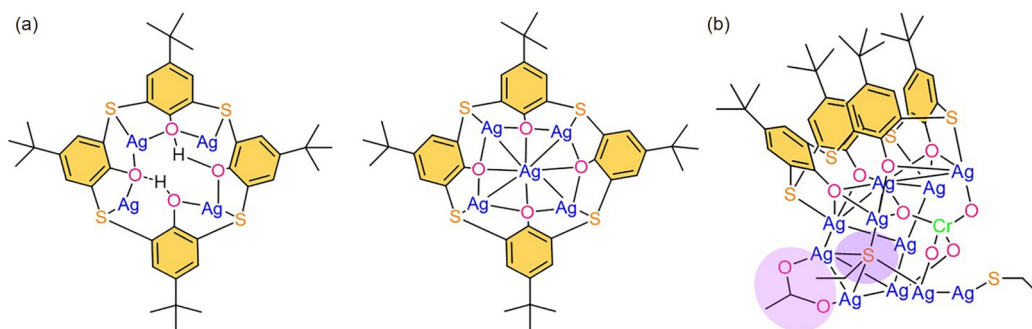


图3 (网络版彩色)杯芳烃配体对金属团簇稳定性的影响。(a) 金属不饱和配位;(b) 配体间的金属表面空位

Figure 3 (Color online) The influence of calixarene-ligands on the stability of metal-clusters. (a) Unsaturated coordination of metals; (b) open metal sites between ligands

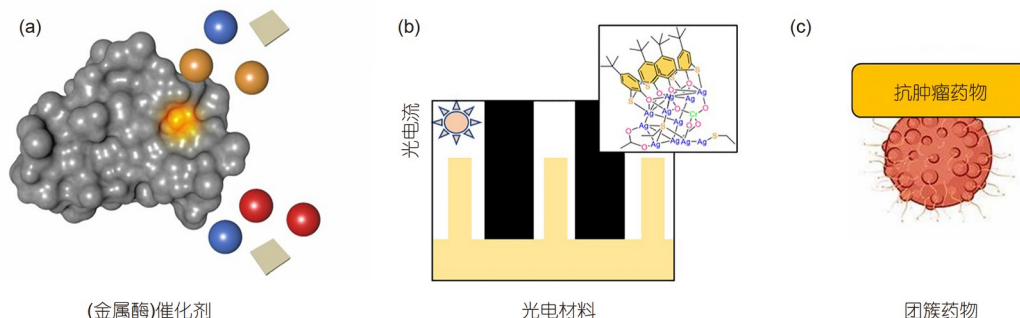


图4 (网络版彩色)杯芳烃-金属团簇的应用。(a) 催化试剂;(b) 光电材料;(c) 化疗药物

Figure 4 (Color online) Applications of calixarene-metal clusters. (a) Catalysts; (b) optoelectronic materials; (c) chemotherapy drugs

化学反应环境. 通过大量筛选该类配体, 该课题组获取了高表面可及性的金纳米团簇, 并发现该类配体可以有效改变金核表面的电荷密度. 在探索杯芳烃配体-金团簇的过程中, 该课题组首次采用2-萘硫醇作为荧光探针, 发展了金纳米颗粒/团簇表面可及性(表面空位)的一种简单检测方式^[48]. 该检测方法表明, 配体1稳定的Au₁₁存在25%的活性金. 2013年, 于韦斯屈莱大学的Hakkinen课题组^[49]利用使用密度泛函理论计算, 揭示该配体稳定的金纳米团簇Au₁₁在配体完全配位的情况下具有3个金空位, 可有效活化氧气.

由于在纳米尺度下较高的稳定性及特殊的光学性质, 货币金纳米团簇, 尤其是金纳米团簇及银纳米团簇的研究一直是金属纳米团簇研究的焦点(图4(b)). 2014年, 芬兰阿尔托大学Ras课题组^[41]将配体2与丁基硫醇以不同比例混合, 合成了金纳米团簇Au₂₅. 他们对这一类金纳米团簇的光学性质作出初步探索, 发现此类团簇在近红外区800 nm处有荧光, 荧光效率在0.1%~0.3%之间, 随着杯芳烃配体2的比例增高, 荧光效率增加. 2020年, 山东大学孙崑课题组^[44]利用配体3合成的Ag₈₈团簇在可见光区域具有较强的吸光能力, 他们测试了团簇的光生电流, 发现杯芳烃-银簇的光生电流强度较普通的乙基硫醇-银簇更高. 此外, 他们合成了配体5稳定的银簇Ag₄₂, 发现其具有抗癌活性(图4(c)).

在第一部分关于配体效应(包括团簇的理论计算等)的研究中, 普遍采用了还原论的研究方法, 提取主要影响因素, 抽象物理/化学概念, 建立模型. 然而, 在复杂体系——纳米尺度及更高尺度上, 还原论的研究方法

会遭遇更大的挑战. 从分子尺度理解纳米及更高尺度的材料功能是困难的. 一个典型的例子是, 生物体系中, 成功解析DNA的分子组成并不能预言其功能. 其中涉及了从分子尺度到纳米尺度可能产生的涌现性. 因此, 其分子结构-材料功能的研究面临着挑战. 目前缺乏纳米团簇多功能材料方面的报道. 随着研究的深入, 包括功能配体的理性设计等必然会带来新的进展.

3 总结和展望

随着配体库的发展、配体效应的深入探索, 团簇的配体工程引起了更多的关注. 在元素周期表中不断探索新的配位原子, 是拓展配体库的一个重要方式. 相关的基础研究已经步入了快速进展阶段. 该类研究为功能配体的理性引入提供了重要的基础. 探索功能配体骨架无疑是获取多功能纳米团簇材料的有效途径, 是团簇研究的一个重要方向. 其面临的困难也十分清晰: 其一, 合成困难; 其二, 功能分子的聚集在更高尺度下产生的复杂性难以预知.

杯芳烃作为一类被广泛研究的功能配体骨架, 首先获得了关注. 目前, 已经发展出辅助配体参与的合成策略, 并且获得了杯芳烃稳定的货币金属团簇的晶体结构. 与此同时, 其稳定性的研究也取得了进展. 最具挑战性的问题是如何将功能配体的功能性展现在杯芳烃-金属团簇中. 唯有对更多的杯芳烃配体进行探索, 进一步解决合成与稳定性上的问题, 更为广泛地探索其应用, 才能在该类纳米材料理性设计的研究中取得长足进展.

参考文献

- 1 Zhu M, Eckenhoff W T, Pintauer T, et al. Conversion of anionic [Au₂₅(SCH₂CH₂Ph)₁₈]⁻ cluster to charge neutral cluster via air oxidation. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 14221–14224
- 2 Tofanelli M A, Salorinne K, Ni T W, et al. Jahn-Teller effects in Au₂₅(SR)₁₈. *Chem Sci*, 2016, 7: 1882–1890
- 3 Inkpen M S, Liu Z, Li H, et al. Non-chemisorbed gold-sulfur binding prevails in self-assembled monolayers. *Nat Chem*, 2019, 11: 351–358
- 4 Walter M, Akola J, Lopez-Acevedo O, et al. A unified view of ligand-protected gold clusters as superatom complexes. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2008, 105: 9157–9162
- 5 Kang S Y, Nan Z A, Wang Q M. Superatomic orbital splitting in coinage metal nanoclusters. *J Phys Chem Lett*, 2022, 13: 291–295
- 6 Yuan S, Xu C, Li J, et al. A ligand-protected golden fullerene: The dipyrityldiamido Au₃₂⁸⁺ nanocluster. *Angew Chem*, 2019, 131: 5967–5970
- 7 Guan Z J, Li J J, Hu F, et al. Structural engineering toward gold nanocluster catalysis. *Angew Chem Int Edit*, 2022, 61: e202209725
- 8 Pan Y, Hu X, Guo D. Biomedical applications of calixarenes: State of the art and perspectives. *Angew Chem Int Edit*, 2021, 60: 2768–2794
- 9 Zhang Y Z, Xu M M, Si X G, et al. Enantioselective synthesis of inherently chiral calix[4]arenes via palladium-catalyzed asymmetric intramolecular C–H arylations. *J Am Chem Soc*, 2022, 144: 22858–22864
- 10 Guérineau V, Rollet M, Viel S, et al. The synthesis and characterization of giant calixarenes. *Nat Commun*, 2019, 10: 113–126
- 11 Vigalok A, Swager T M. Conducting polymers of tungsten(VI)-Oxo calixarene: Intercalation of neutral organic guests. *Adv Mater*, 2002, 14: 368–371

- 12 Wang F, Yang Y, Swager T. Molecular recognition for high selectivity in carbon nanotube/polythiophene chemiresistors. *Angew Chem*, 2008, 120: 8522–8524
- 13 Mokhtari B, Pourabdollah K, Dallali N. A review of calixarene applications in nuclear industries. *J Radioanal Nucl Chem*, 2011, 287: 921–934
- 14 Hay B P, Nicholas J B, Feller D. Novel binding modes in tetramethoxycalix[4]arene: Implications for ligand design. *J Am Chem Soc*, 2010, 122: 10083–10089
- 15 Atwood J L, Barbour L J, Jerga A. Supramolecular stabilization of $N_2H_7^+$. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 2122–2123
- 16 Tang C, Ku K H, Lennon Luo S X, et al. Chelating phosphine ligand stabilized AuNPs in methane detection. *ACS Nano*, 2020, 14: 11605–11612
- 17 Man R W Y, Li C H, MacLean M W A, et al. Ultrastable gold nanoparticles modified by bidentate N-heterocyclic carbene ligands. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 1576–1579
- 18 MacLeod M J, Goodman A J, Ye H Z, et al. Robust gold nanorods stabilized by bidentate N-heterocyclic-carbene-thiolate ligands. *Nat Chem*, 2019, 11: 57–63
- 19 Jadzinsky P D, Calero G, Ackerson C J, et al. Structure of a thiol monolayer-protected gold nanoparticle at 1.1 Å resolution. *Science*, 2007, 318: 430–433
- 20 Lei Z, Wan X K, Yuan S F, et al. Alkynyl approach toward the protection of metal nanoclusters. *Acc Chem Res*, 2018, 51: 2465–2474
- 21 Hutchings G. Vapor phase hydrochlorination of acetylene: Correlation of catalytic activity of supported metal chloride catalysts. *J Catal*, 1985, 96: 292–295
- 22 Haruta M. Gold rush. *Nature*, 2005, 437: 1098–1099
- 23 Corma A, Garcia H. Supported gold nanoparticles as catalysts for organic reactions. *Chem Soc Rev*, 2008, 37: 2096–2126
- 24 Zhu M, Aikens C M, Hollander F J, et al. Correlating the crystal structure of a thiol-protected Au_{25} cluster and optical properties. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 5883–5885
- 25 Zhu Y, Qian H, Drake B, et al. Atomically precise $Au_{25}(SR)_{18}$ nanoparticles as catalysts for the selective hydrogenation of α,β -unsaturated ketones and aldehydes. *Angew Chem Int Edit*, 2010, 49: 1295–1298
- 26 Shivhare A, Ambrose S J, Zhang H, et al. Stable and recyclable Au_{25} clusters for the reduction of 4-nitrophenol. *Chem Commun*, 2013, 49: 276–278
- 27 Li G, Zeng C, Jin R. Thermally robust $Au_{99}(SPh)_{42}$ nanoclusters for chemoselective hydrogenation of nitrobenzaldehyde derivatives in water. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 3673–3679
- 28 Wang Y, Su H, Xu C, et al. An intermetallic $Au_{24}Ag_{20}$ superatom nanocluster stabilized by labile ligands. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 4324–4327
- 29 Cano I, Huertos M A, Chapman A M, et al. Air-stable gold nanoparticles ligated by secondary phosphine oxides as catalyst for the chemoselective hydrogenation of substituted aldehydes: A remarkable ligand effect. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 7718–7727
- 30 Wang Y, Liu X H, Wang R, et al. Secondary phosphine oxide functionalized gold clusters and their application in photoelectrocatalytic hydrogenation reactions. *J Am Chem Soc*, 2021, 143: 9595–9600
- 31 Yuan S, Lei Z, Guan Z, et al. Atomically precise preorganization of open metal sites on gold nanoclusters with high catalytic performance. *Angew Chem Int Edit*, 2021, 60: 5225–5229
- 32 Shen H, Xu Z, Hazer M S A, et al. Surface coordination of multiple ligands endows N-heterocyclic carbene-stabilized gold nanoclusters with high robustness and surface reactivity. *Angew Chem*, 2021, 133: 3796–3802
- 33 Shen H, Wu Q, Malola S, et al. N-heterocyclic carbene-stabilized gold nanoclusters with organometallic motifs for promoting catalysis. *J Am Chem Soc*, 2022, 144: 10844–10853
- 34 Narouz M R, Takano S, Lummis P A, et al. Robust, highly luminescent Au_{13} superatoms protected by N-heterocyclic carbenes. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 14997–15002
- 35 Liu H, Hong G, Luo Z, et al. Atomic-precision gold clusters for NIR-II imaging. *Adv Mater*, 2019, 31: 1901015
- 36 Yao L Y, Yam V W W. Diphosphine-stabilized small gold nanoclusters: From crystal structure determination to ligation-driven symmetry breaking and anion exchange properties. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 15736–15742
- 37 Yan L L, Yao L Y, Ng M, et al. Stimuli-induced reversible transformation between decanuclear and pentanuclear gold(I) sulfido complexes. *J Am Chem Soc*, 2022, 144: 19748–19757
- 38 Wang Q Y, Wang J, Wang S, et al. *o*-carborane-based and atomically precise metal clusters as hypergolic materials. *J Am Chem Soc*, 2020, 142: 12010–12014
- 39 Wang M Y, Chen Y, Tang C. Recent advances in ligand engineering for gold nanocluster catalysis: Ligand library, ligand effects and strategies. *Chem-Asian J*, 2023, 18: e202300463
- 40 de Silva N, Ha J M, Soloviyov A, et al. A bioinspired approach for controlling accessibility in calix[4]arene-bound metal cluster catalysts. *Nat Chem*, 2010, 2: 1062–1068
- 41 Hassinen J, Pulkkinen P, Kalenius E, et al. Mixed-monolayer-protected Au_{25} clusters with bulky calix[4]arene functionalities. *J Phys Chem Lett*,

- 2014, 5: 585–589
- 42 Guan Z J, Zeng J L, Nan Z A, et al. Thiacalix[4]arene: New protection for metal nanoclusters. *Sci Adv*, 2016, 2: e1600323
- 43 Guan Z J, Hu F, Yuan S F, et al. The stability enhancement factor beyond eight-electron shell closure in thiacalix[4]arene-protected silver clusters. *Chem Sci*, 2019, 10: 3360–3365
- 44 Wang Z, Su H F, Gong Y W, et al. A hierarchically assembled 88-nuclei silver-thiacalix[4]arene nanocluster. *Nat Commun*, 2020, 11: 308–315
- 45 Wang Z, Su H F, Zhang L P, et al. Stepwise assembly of Ag₄₂ nanocalices based on a Mo^{VI}-anchored thiacalix[4]arene metalloligand. *ACS Nano*, 2022, 16: 4500–4507
- 46 Kajiwarra T, Kon N, Yokozawa S, et al. Synthesis, structure, and ferromagnetic behavior of decacopper(II) cluster complex supported by hexaanionic *p*-*tert*-butylthiacalix[6]arene. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 11274–11275
- 47 Frank N, Dallmann A, Braun-Cula B, et al. Mercaptothiacalixarenes steer 24 copper(I) centers to form a hollow-sphere structure featuring Cu₂S₂ motifs with exceptionally short Cu···Cu distances. *Angew Chem Int Edit*, 2020, 59: 6735–6739
- 48 Ha J M, Solovyov A, Katz A. Synthesis and characterization of accessible metal surfaces in calixarene-bound gold nanoparticles. *Langmuir*, 2009, 25: 10548–10553
- 49 Chen X, Häkkinen H. Protected but accessible: Oxygen activation by a calixarene-stabilized undecagold cluster. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 12944–12947

Summary for “货币金属纳米团簇的配体工程: 杯芳烃-货币金属纳米团簇的合成与性质”

Ligand engineering of coinage metal nanoclusters: The synthesis and properties of calixarene stabilized nanoclusters

Nan Zhang¹, Mengyue Wang¹, Yu Chen^{1,2} & Cen Tang^{1*}

¹ CAS Key Laboratory for Biological Effects of Nanomaterials and Nanosafety, National Center for Nanoscience and Technology, Beijing 100190, China;

² School of Pharmacy, Southwest Medical University, Luzhou 646000, China

* Corresponding author, E-mail: tangc@nanoctr.cn

Recent years have seen the increasing interest in the studies of metal nanoclusters especially on their structure-property relationships. It has been accepted that the ligands are able to exert impacts on the stability, catalysis as well as the optical properties of nanoclusters. Ever since the rational synthesis of colloidal gold nanoparticles, phosphines and thiols have been the most widely studied ligands in coinage metal nanoclusters and nanoparticles. Only within 10 years, carbon-bonded ligands including alkynes and N-heterocyclic carbenes (NHCs) are emerging prevalent and being systematically investigated. Afterwards, the ligating atoms of the same group in the periodic table with carbon, sulfur and phosphine are explored to passivate the metal clusters. Meanwhile, incorporation of ligating units onto various skeletons has also become a practical approach to broaden the ligand library of metal clusters. The enriched ligands provide unprecedented opportunities in studying such materials from another angle that was previously neglected. Hence, studies specifically on the ligands are increasing and indeed are providing important insight into this area. On the other hand, the investigation of ligand effects and the expansion of ligand library are also broadening the properties of the ligated clusters, thus expanding their applications.

This review will first summarize the recent advances in the ligand engineering of metal nanoclusters, mainly focusing on the ligands for manipulating the stability, catalysis and optical properties of corresponding nanoclusters. The first section describes the ligand effects and lays the basis for understanding the second half of this review which presents the detailed description of calixarene stabilized coinage metal nanoclusters. Incorporation of functional ligands onto metal nanoclusters represents an important approach to broaden the applications of such materials and is gaining increasing attention. Owing to the versatility of skeletons, easy chemical modification combined with many other unique properties including robust host-guest interactions, fast stimuli-induced responses, intrinsic chirality, optical properties among others, calixarenes has long been investigated as functional molecules. On the other hand, these molecules are often decorated to synthesize polynuclear metal complexes as multidentate ligands. These features enable calixarenes attractive in producing multi-functional metal clusters.

The second section summarizes the synthesis, stability studies and the function of calixarene-metal clusters, providing perspectives on the future of multi-functional materials based on functional ligand stabilized metal clusters. From the pioneer work of calixarene stabilized metal clusters, it shows that metal clusters stabilized by these ligands are unique in terms of their synthesis and stability. However, their capability in functioning metal clusters have not been widely proved yet.

ligand engineering, coinage metal nanoclusters, calixarenes, nanocatalysis

doi: [10.1360/TB-2023-0480](https://doi.org/10.1360/TB-2023-0480)